

(12) Japanese Patent Laid-Open Publication (A)
(11) Japanese Patent Laid-Open Publication Number: 2004-42396
(P2004-42396A)
(43) Laid-Open Date: February 12, 2004 (2004.2.12)
(21) Application Number: 2002-201874 (P2002-201874)
(22) Application Date: July 10, 2002 (2002.7.10)
(71) Applicant: Canon Inc. (000001007)
(72) Inventor: Nobuyuki Kaneda, et al.
(54) [Title of the Invention] Hyperfine Structure manufacturing Method, Liquid Discharge Head Manufacturing Method and Liquid Discharge Head
(57) [Abstract]
[Object] To provide a liquid discharge head which is available at a low cost and has precision and high reliability and a liquid discharge head manufacturing method.
[Solution] A positive photosensitive material layer is formed on a substrate by thermally bridging methacrylate ester, methacrylic acid (2% to 20% by weight) and copolymer (molecular weight is 5000 to 50000), a liquid flow path pattern is formed by exposure, after coating a negative type coating resin layer with which a model pattern is coated and hardening the resin layer, further the positive photosensitive material layer is irradiated with ionizing radiated rays and is thus decomposed, and a liquid flow path is formed by dissolving and thus removing the model pattern.
[Selected Drawing] FIG. 1

[Scope of Claims]

[Claim 1]

A hyperfine cavity structure manufacturing method comprising: forming, on a substrate, a positive photosensitive material layer which is thermally bridged by utilizing thermal bridge reaction; forming a model pattern by irradiating said positive photosensitive material layer with ionizing radiated rays and subsequently conducting development thereof; coating and hardening a negative type photosensitive material (coating resin material) layer of which a main photosensitive waveband is not overlapped with a photosensitive waveband of said positive type photosensitive material so as to cover said positive type photosensitive material layer formed with said model pattern; thereafter removing said positive type photosensitive material layer by dissolving said positive type photosensitive material layer; and thus forming a liquid flow path, wherein said positive type photosensitive material layer is an ionizing radiated ray decomposing type positive resist containing methacrylate ester as a main component and a methacryl-series copolymer composition containing methacrylic acid as a thermal bridging factor; said methacryl-series copolymer contains the methacrylic acid at a ratio of 2 to 30 % by weight; a molecular weight of said methacryl-series copolymer is on the order of 5000 to 50000; and said negative type coating resin material is a photosensitive material containing an epoxy resin as a main component.

[Claim 2]

A hyperfine cavity structure manufacturing method according to claim 1, wherein the photosensitive waveband of said positive type photosensitive material is a band of 200nm to 280nm, and the photosensitive waveband of a second negative type photosensitive material is a band of 290nm to 400nm.

[Claim 3]

A liquid discharge head manufacturing method comprising: forming a model pattern with a removable resin on a liquid flow path forming portion on a substrate formed with a liquid discharge energy generating element; coating and hardening a coating resin layer on said substrate so as to cover said model pattern; thereafter removing said model pattern by its being dissolved; and thus forming a liquid flow path, wherein said model pattern is formed on said substrate in such a way that a positive type photosensitive material layer is formed by thermal-bridging a methacryl-series copolymer composition containing methacrylate ester as a main component and

methacrylic acid at a ratio of 2 to 30 % by weight as a thermal bridging factor and having a molecular weight that is on the order of 5000 to 50000; said positive type photosensitive material layer is irradiated with ionizing radiated rays and is thus formed so as to be remain on a portion corresponding to a liquid flow path by decomposing the irradiated area and thereafter developing the decomposed irradiated area; a negative type photosensitive material (coating resin material) layer is coated over said positive type photosensitive material layer formed with said model pattern; after exposing the area excluding a portion corresponding to a discharge port communicating with said liquid flow path, said exposed area is developed to thereby form said discharge port; said positive type photosensitive material layer is decomposed by its being irradiated with the ionizing radiated rays via said coating resin film; said obtained substrate is dipped in an organic solvent; and said decomposed positive type photosensitive material layer is removed by its being dissolved.

[Claim 4]

A liquid discharge head manufactured by said liquid discharge head manufacturing method according to claim 3.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a liquid jet recording head for generating recording liquid droplets, which is used for an inkjet recording method, and to a liquid jet recording head manufacturing method. Particularly, the present invention relates to a manufacturing method of generating an ink flow path configuration and producing the liquid discharge head, which are capable of discharging minute liquid droplets enabling a high image quality to be attained and realizing high-speed recording.

[0002]

Further, present invention relates to an inkjet head with its ink discharge characteristic being improved, which is manufactured based on the inkjet head manufacturing method.

[0003]

[Description of the Prior Art]

A liquid discharge head applied to the inkjet recording

method (liquid discharge recording method) of recording by discharging a recording liquid such as an ink, generally includes a liquid flow path, a liquid discharge energy generating portion provided in a part of the liquid flow path, and a hyperfine recording liquid discharge port (which will hereinafter be called an [orifice]) for discharging the liquid in the liquid flow path by thermal energy of the liquid discharge energy generating portion. A conventional method of manufacturing the liquid discharge recording head can be exemplified by: a method of forming a through-hole for supplying the ink in an element substrate formed with heaters for generating the thermal energy for discharging the liquid and driver circuits for driving these heaters, thereafter forming a pattern becoming a wall of the ink flow path with a photosensitive negative resist, and bonding a plate formed with the ink discharge port thereto by an electroforming method and an excimer laser working method, thus manufacturing recording head (e.g., USP6179413 etc); and a method of preparing the element substrate formed in the same way as the manufacturing method described above, working the ink flow path and the ink discharge port on a resin film (normally polyimide is preferably used) coated with a bonding agent by the excimer laser, subsequently bonding the worked liquid flow path structure plate to the element substrate by applying a thermal pressure thereto (e.g., USP6158843 etc).

[0004]

In the inkjet head based on the manufacturing method described above, a distance between the heater and the discharge port, which exerts influence on a discharge quantity, must be reduced to the greatest possible degree in order to enable the minute liquid droplets for a high image quality record to be discharged. It is also necessary for attaining this to decrease a height of the ink flow path and reduce a size of a discharge chamber serving as a part of the ink flow path and as an air-bubbles generating chamber abutting on the liquid discharge energy generating portion and a size of the discharge port.

[0005]

Namely, the liquid flow path structure stacked on the substrate is required to be thinned for enabling the head based on the manufacturing method described above to discharge the minute liquid droplets. It is, however, quite difficult to work the thin liquid flow path structure plate with high accuracy and bond this plate to the substrate.

[0006]

An inkjet head manufacturing method (which will hereinafter be also referred to simply as a [casting method]) known as a method which solves the problems inherent in these manufacturing methods, involves patterning a model of the

ink flow path by use of a photosensitive material on the substrate formed with the liquid discharge energy generating element, subsequently coating and thus forming a coating resin layer on the substrate so as to cover the model pattern, and, after forming the ink discharge port communicating with the model of the ink flow path in the coating resin layer, removing the photosensitive material used for the model (Japanese Examined Patent Publication No.H06-45242).

[0007]

This head manufacturing method uses, as the photosensitive material, a positive resist in terms of facility of removal. Further, according to this manufacturing method, a photolithographic technique of a semiconductor is applied, and hence the highly fine work for forming the ink flow path, the discharge port, etc can be done with the high accuracy.

[0008]

After forming the fluid path with the positive resist, however, the flow path is coated with the negative type coating resin, and the discharge port is thus formed. Therefore, in the case of irradiating the light corresponding to a photosensitive waveband of the negative type coating resin, it follows that the pattern formed by use of the positive resist is also irradiated with the light of this waveband. Consequently, the irradiation light over the negative type coating resin impinges on also the pattern formed of the positive resist material, and decomposition reaction of the material is accelerated, resulting in a possibility of causing inconvenience.

[0009]

Note that the problems can be solved to some extent by employing a resin having a structure, of which the photosensitive waveband not overlapped with the waveband of the negative type coating resin, capable of inter-molecules bridging (Japanese Patent Laid-Open Publication No. H08-823985). In terms of a yield of the production and stability of a production steps, however, an improvement for the highly efficient manufacture is desired.

[0010]

[Problems to be solved by the Invention]

Such being the case, the present inventors found out that it is possible to provide the liquid discharge head exhibiting the high production stability by using, as the flow path forming member, the positive resist sensitive to the ionizing radiated rays of only the waveband not overlapped with the absorption waveband in a way that makes an in-depth grasp of the absorption waveband of the negative type coating resin forming an orifice plate member as well as a nozzle constructive member and also makes the in-depth grasp of the waveband of the irradiating light in order to form the discharge port etc after coating

and hardening the negative type coating resin.

[0011]

It is an object of the present invention, which was devised in view of a variety of points described above, to provide a liquid discharge head that is available at a low cost and has precision and high reliability and a liquid discharge head manufacturing method.

[0012]

It is another object of the present invention to provide a noble liquid discharge head manufacturing method capable of manufacturing the liquid discharge head having a configuration of finely precisely working a liquid flow path with high accuracy and a high yield.

[0013]

It is still another object of the present invention to provide a noble liquid discharge head manufacturing method capable of manufacturing the liquid discharge head that has less of mutual influence on a recording liquid and is excellent in terms of mechanical strength and chemical resistance.

[0014]

[Means for solving the Problems]

To accomplish the objects described above, the present invention is characterized by, to begin with, realizing a manufacturing technique of forming the liquid flow path with the high accuracy and, subsequently, finding out a preferable configuration of the liquid flow path that can be realized by the manufacturing method.

[0015]

Namely, a first invention proposes a hyperfine cavity structure manufacturing method comprising: forming, on a substrate, a positive photosensitive material layer which is thermally bridged by utilizing thermal bridge reaction; forming a model pattern by irradiating the positive photosensitive material layer with ionizing radiated rays and subsequently conducting development thereof; coating and hardening a negative type photosensitive material (coating resin material) layer of which a main photosensitive waveband is not overlapped with a photosensitive waveband of the positive type photosensitive material so as to cover the positive type photosensitive material layer formed with the model pattern; thereafter removing the positive type photosensitive material layer by dissolving the positive type photosensitive material

layer; and thus forming a liquid flow path, wherein the positive type photosensitive material layer is an ionizing radiated ray decomposing type positive resist containing methacrylate ester as a main component and a methacryl-series copolymer composition containing methacrylic acid as a thermal bridging factor; the methacryl-series copolymer contains the methacrylic acid at a ratio of 2 to 30 % by weight; a molecular weight of the methacryl-series copolymer is on the order of 5000 to 50000; and the negative type coating resin material is a photosensitive material containing an epoxy resin as a main component.

[0016]

A second invention provides a liquid discharge head manufacturing method comprising: forming a model pattern with a removable resin on a liquid flow path forming portion on a substrate formed with a liquid discharge energy generating element; coating and hardening a coating resin layer on the substrate so as to cover the model pattern; thereafter removing the model pattern by its being dissolved; and thus forming a liquid flow path, wherein the model pattern is formed on the substrate in such a way that a positive type photosensitive material layer is formed by thermal-bridging a methacryl-series copolymer composition containing methacrylate ester as a main component and methacrylic acid at a ratio of 2 to 30 % by weight as a thermal bridging factor and having a molecular weight that is on the order of 5000 to 50000; the positive type photosensitive material layer is irradiated with ionizing radiated rays and is thus formed so as to be remain on a portion corresponding to a liquid flow path by decomposing the irradiated area and thereafter developing the decomposed irradiated area; a negative type photosensitive material (coating resin material) layer is coated over the positive type photosensitive material layer formed with the model pattern; after exposing the area excluding a portion

corresponding to a discharge port communicating with the liquid flow path, the exposed area is developed to thereby form the discharge port; the positive type photosensitive material layer is decomposed by its being irradiated with the ionizing radiated rays via the coating resin film; the obtained substrate is dipped in an organic solvent; and the decomposed positive type photosensitive material layer is removed by its being dissolved.

[0017]

Further, the present invention includes a liquid discharge head manufactured by the liquid discharge head manufacturing method described above.

[0018]

It is preferable that the liquid discharge head based on the manufacturing method of the present invention is composed of such a material that the liquid flow path is constructed of a columnar member for capturing dusts. It should be noted that the columnar member for capturing the dusts does not, it is preferable, reach the substrate surface.

[0019]

Next, an in-depth description of the present invention will be made.

[0020]

The manufacture of the liquid discharge head according to the present invention has advantages such as its being capable of extremely easily realizing the setting of a distance between a discharge energy generating element (e.g., a heater) and an orifice (a discharge port) and setting of positional accuracy between the element and a center of the orifice, which are generically one of the most important factors affecting a characteristic of the liquid discharge head.

[0021]

Namely, according to the present invention, the distance between the discharge energy generating element and the orifice can be set by controlling a coating thickness of the photosensitive material layer coated twice, and coating thickness of the photosensitive material layer can be strictly controlled with high reducibility by a hitherto-utilized thin film coating technique.

[0022]

Furthermore, the discharge energy generating element and the orifice can be optically aligned by a photolithographic technology, which enables the alignment with remarkably higher accuracy than a conventional method of bonding a liquid fluid structure plate used so far for manufacturing the liquid

discharge head to the substrate.

[0023]

The most preferable thermal bridge type resist can be exemplified by polymethacrylate ester copolymerized with methacrylic acid as a bridging radical.

[0024]

Methacrylate ester used herein can be exemplified by methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate and phenyl methacrylate.

[0025]

It is preferable that a copolymerization ratio of the bridging components is optimized depending on a film thickness of the positive resist, however, 2 to 30 % by weight is desirable as an amount of copolymerization of methacrylic acid defined as a thermal bridging factor. More preferably, the amount of copolymerization is 2 to 10 % by weight.

[0026]

Methacrylate-series copolymer of methacrylate ester and methacrylic acid desirably has a molecular weight of 5000 to 50000. When the molecular weight increases, solubility into a solvent in a solvent coating application decreases. Besides, even when dissolved, a viscosity of a solution itself becomes too high, resulting in a decline of uniformity of the film thickness in a coating step by a spin coating method. Further, if the molecular weight is large, decomposition efficiency with respect to ionizing radiated rays in a waveband of 210nm to 330nm is deteriorated, and an extremely large amount of exposure for forming a desired pattern with a desired film thickness is needed. Besides, a developing property with respect to a liquid developer also declines, resulting in deterioration of accuracy of the pattern to be formed. If the molecular weight becomes too small, the solubility into the solvent abnormally rises, resulting in a remarkable decrease in viscosity of the solution, which disables the desired film thickness from being formed by the spin coating method. Such being the case, the methacrylate-series copolymer of methacrylate ester and methacrylic acid desirably has the molecular weight of 5000 to 30000.

[0027]

It should be noted that the methacrylate-series copolymer is manufactured by dissolving methacrylate ester and methacrylic acid into a polymerization solvent, e.g., toluene and xylene, and heating these components normally at a temperature equal to or lower than a boiling point but equal to or higher than a room temperature of the polymerization solvent under existence of an azo-series polymerization catalyst or superoxide polymerization catalyst. It is to be noted that the methacrylate-series copolymer used in the present invention has a property of bridging when heated, and hence it is preferable

that the polymerization is carried out at 60°C to 80°C.

[0028]

A process flow of forming an ink flow path based on the manufacturing method of the present invention will be discussed.

[0029]

FIG. 1 shows the most preferable process flow to which a thermal bridge positive resist is applied as the positive resist.

[0030]

FIG. 1(a) illustrates that exothermic elements, transistors disposed for individually driving the exothermic elements and circuits for processing data signals are built upon a silicon substrate 31, and these components are connected electrically via the wiring.

[0031]

In FIG. 1(b), a thermal bridge positive resist layer 32 is coated over the substrate 31 and is baked. The coating can involve applying a general-purpose solvent coating method such as a spin coating method and a bar coating method. Further, the baking is conducted at a baking temperature of preferably 120°C to 220°C at which thermal bridge reaction occurs for 3 minutes to 2 hours. Desirably, the baking temperature is 160°C to 200°C, and the baking time is preferably 30 minutes to one hour.

[0032]

Subsequently, as illustrated in FIG. 2, the positive resist is irradiated with the light of a wave range of 200 nm to 300 nm via an unillustrated mask by use of a shorter wavelength ultraviolet rays (which will hereinafter be referred to as Deep UV rays) irradiation apparatus. On this occasion, as shown in FIG. 3, an absorption wave range of the thermal bridge positive resist of the present invention is only 200 nm to 250 nm, and hence decomposition reaction is accelerated by the wavelengths of this range (an energy distribution).

[0033]

Subsequently, the positive resist layer is developed. It is preferable that the development involves using methyl isobutyl ketone serving as a liquid developer of this positive resist, however, any types of solvents, which dissolve an exposed portion of the positive resist but do not dissolve a not-yet-exposed portion, are usable.

[0034]

Subsequently, as illustrated in FIG. 1(c), a liquid flow path structure material 34 is coated so as to cover the thermal bridge positive resist layer. The coating can involve applying the solvent coating method such as the general-purpose spin coating method. At this time, the positive resist is not, because of its being a thermal bridging

film, dissolved in the coating solvent, and a mutually soluble layer is not formed. Further, after hardening the liquid flow path structure material, a water-repellent thin layer is formed as the necessity may arise. This water-repellent layer can be formed by a dry film method, the spin coating method and the bar coating method. Then, it is desirable that this water-repellent layer has a negative type of photosensitive characteristic.

[0035]

A step of irradiating the liquid flow path structure material with the light is shown, however, a photo mask is applied, which prevents a portion becoming the ink discharge port from being irradiated with the light.

[0036]

The liquid flow path structure material used herein is preferably a material composed mainly of an epoxy resin in a solid state at a normal temperature and onium salt which generates cation when irradiated with the light, and has the negative type of characteristic. It should be noted that the details thereof are written in Japanese Patent No. 3143307.

[0037]

To be specific, a cation polymerization hardening substance of the epoxy resin has a higher bridging density (high Tg) than that of normal type of acid anhydride or a hardening substance based on amine and therefore exhibits an excellent characteristic by way of the structural material. Further, the use of the epoxy resin in the solid state at the normal temperature restrains polymerization initiating species generated by a cation polymerization initiator with the optical irradiation from diffusing into the epoxy resin, and enables the excellent patterning accuracy and shape to be acquired.

[0038]

The solid-state epoxy resin used in the present invention is exemplified by a reactant, of which a molecular weight is equal to or larger than about 900, in the reactants of bisphenol A and epichlorohydrin, a reactant of bromosphenol A and epichlorohydrin, a reactant of phenolic novolac or o-cresol novolac and epichlorohydrin and multi-sensitive epoxy resin having an oxy-cyclohexane skeleton that is disclosed in Japanese Patent Laid-Open Publication No. S60-161973, Japanese Patent Laid-Open Publication No. S63-221121, Japanese Patent Laid-Open Publication No. S64-9216 and Japanese Patent Laid-Open Publication No. H02-140219, however, the present invention is not, as a matter of course, limited to these chemical compounds.

[0039]

Furthermore, in the epoxy resin used herein, an epoxy equivalent is preferably equal to or smaller than 2000 and

more preferably equal to or smaller than 1000. This is because if the epoxy equivalent exceeds 2000, the bridging density decreases on the occasion of the hardening reaction, the hardening substance Tg decreases, or a thermal deformation temperature decrease, and problems arise in adhesion and an ink resistive property.

[0040]

The optical cation polymerization initiator for hardening the epoxy resin is exemplified by aromatic iodonium salt, aromatic sulfonium salt [refer to J.POLYMER SCI: Symposium No.56383-395 (1976)] and SP-150, SP-170, etc put on the market by Asahi Denka Kogyo Co., Ltd. (Adeka Corp.).

[0041]

Additive agents can be properly added to the compositions according to the necessity. For example, a flexibilizer is added for the purpose of decreasing a modulus of elasticity of the epoxy resin, or a silane coupling agent is added for obtaining further adhesion to the substrate.

[0042]

Next, the photosensitive liquid flow path structure material 34 undergoes a pattern development of the ink discharge port. Any inconvenience may not be caused by applying any types of general-purpose exposure apparatuses to this pattern exposure, however, as illustrated in FIG. 4, a desirable exposure apparatus is the apparatus which irradiates the wave range coincident with the absorption wave range of the negative type coating resin defined as the liquid flow path structure material but not overlapped with the absorption wave range of the positive resist material. This phenomenon preferably takes place with the aromatic solvent such as xylene. Further, in the case of desiring to form the water-repellent film on the liquid flow path structure material layer, as discussed in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2000-326515, the photosensitive water-repellent material layer is formed, and the formation of the water-repellent film can be carried out by performing the exposure and the development batchwise. At this time, the photosensitive water-repellent material layer can be formed by a laminator.

[0043]

Subsequently, as shown in FIG. 1(d), after a single surface has been protected with the resin covering the surface formed with the discharge port etc, the ink supply port is formed from the side of the undersurface of the silicon substrate by an anisotropic etching method in a way that uses an alkali solution such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH).

[0044]

Next, as illustrated in FIG. 1(e), after dissolving and removing the coated resin for the protection, the positive

resist is decomposed into low molecules by irradiating batchwise the ionizing radiant rays of 300nm or under over the liquid flow path structure material layer.

[0045]

Finally, the liquid flow path including the discharge chamber is formed by removing the decomposed positive resist with the solvent.

[0046]

The liquid discharge head of the present invention can be formed by applying the steps described above.

[0047]

The manufacturing method according to the present invention is carried out by the solvent coating method such as the spin coating method used for the semiconductor manufacturing technology, and hence the ink flow path can be stably formed with the extremely high accuracy of its height. Moreover, the two-dimensional shape in the direction parallel to the substrate involves using the photolithographic technique, whereby the precision on the order of submicron can be realized.

[0048]

[Embodiments of the Invention]

The present invention will hereinafter be described in detail with reference to the drawings as the necessity may arise.

[0049]

(First Embodiment)

FIGS. 5 to 12 each illustrate a configuration of a liquid jet recording head according to the method of the present invention and one example of a manufacturing procedure thereof. Note that the present example shows the liquid jet recording head having two orifices (discharge ports), however, it is needless to say that the same method (or configuration) is applied to the case of a high-density multi-array liquid jet recording head having the two or more orifices.

[0050]

To start with, in the first embodiment, for instance, as depicted in FIG. 5, a substrate 201 composed of glass, ceramics, plastic or metal is used. Incidentally, FIG. 5 is a schematic perspective view of the substrate before forming the photosensitive material layer.

[0051]

The substrate 202 such as this, if capable of functioning as a part of a wall member of the liquid flow path and as a support member of the liquid flow path structure composed of a photosensitive material layer which will be described later on, can be employed without being limited to its shape, its material, etc. A desired number of liquid discharge energy generating elements 202 such as electrothermal

converting elements or piezoelectric elements are disposed on the substrate 201 (FIG. 5 exemplifies two pieces of elements 202).

[0052]

This type of liquid discharge energy generating elements 202 apply the discharge energy for discharging the recording liquid droplets to the ink liquid, thereby performing the record. Incidentally, for example, when the electrothermal converting element is used as the liquid discharge energy generating element 202, this element heats up the vicinal recording liquid, thereby generating the discharge energy. Further, for instance, when the piezoelectric element is used, the discharge energy is generated by mechanical vibrations of this piezoelectric element.

[0053]

Note that control signal input electrodes (not shown) for operating the elements 202 are connected to these elements 202. Further, generally, a variety of function layers such as protection layers are provided for the purpose of improving the durability of these liquid discharge energy generating elements 202, however, in the present invention, as a matter of course, any inconvenience may not be caused by providing this type of function layer.

[0054]

For the most general purpose, the silicon is applied to the substrate 201. Namely, drivers and logic circuits for controlling the liquid discharge energy generating elements are produced by the general-purpose semiconductor method, and hence it is preferable that the silicon is applied to the substrate. Moreover, the method of forming the through-hole for supplying the ink in the silicon substrate can involve applying technologies such as a YAG (Yttrium Aluminum Garnet) laser and a sand blasting technique. In the case of applying the thermal bridge positive resist as the lower layer material, however, a pre-bake temperature of the resist is extremely high and well over a glass transition temperature of the resin, resulting in sagging of the resin film into the through-hole during pre-baking. It is therefore preferable that the through-hole is not formed when in the resist coating process. The anisotropic etching technique of the silicon based on the alkali solution can be applied as this type of method. In this case, it may be sufficient that a mask pattern is formed on the undersurface of the substrate by use of alkali-proof silicon nitride and that a membrane film serving as an etching stopper is formed on the surface of the substrate by using the same material.

[0055]

Subsequently, as illustrated in FIG. 6, a bridge type positive resist layer 203 is formed on the substrate 201

including the liquid discharge energy generating element 202. The material thereof is a dual copolymer having a ratio 90:10 of methyl methacrylate and methacrylic acid (abbreviated to P(MMA-MAA)), in which a weight average molecular weight (M_w) is 33000, a mean molecular weight (M_n) is 14000, and a degree of dispersion (M_w/M_n) is 2.36. As shown in absorption spectrum (FIG. 3) of P(MMA-MAA), with respect to this positive resist material, the optical absorption thereof exists in only 250nm or under, and therefore, even when irradiated with the light having the wavelength of 260nm or above, the molecules are not excited in the energy area in the material itself, with the result that the decomposition reaction is not accelerated. Namely, in this positive resist material, the decomposition reaction is accelerated only by the ionizing radiated rays of 250nm or under, and the pattern formation can be carried out in a subsequent developing step.

[0056]

The resin particles are dissolved in cyclohexanone with a solid matter concentration of approximately 30 wt% and used as a resist liquid. The viscosity of the coating solution at that time is 630cps. The resist liquid is coated over the substrate 201 by the spin coating method and, after being pre-baked at 120°C for 3 min, finally cured at 200°C for 60 min, thus undergoing the thermal bridging. The thickness of the thus-formed film is 14 μ m.

[0057]

Subsequently, as depicted in FIG. 7, the thermal bridge positive resist layer 203 is subjected to patterning (exposure, development). The apparatus shown in FIG. 2 is employed as the exposure apparatus, and the exposure is performed in a waveband of 210nm to 330nm defined as a first waveband. An exposure quantity at that time is on the order of 60J/cm², and the development is conducted by use of methyl isobutyl ketone. As described above, the light of 260nm is irradiated but does not contribute to the decomposition reaction to the positive resist layer. Optimally, a cut-filter for cutting the light of 260nm or above may also be used.

[0058]

The exposure is carried out by exposing the thermal bridge positive resist to the ionizing radiated rays via the photo mask in which a want-to-remain pattern is depicted. Normally, "thinning" caused due to diffraction at the photo mask when irradiated is observed, and it is therefore necessary to use the photo mask taking account of influence of the diffraction. Incidentally, in the case of using the exposure apparatus including a projection optical system that is not affected by the diffracted light, a mask design taking account of "thinning" is not required.

[0059]

Next, as illustrated in FIG. 8, a layer of a liquid flow path structure material 207 is formed so as to cover a lower thermal bridge positive resist layer 203 subjected to the patterning. A material of this layer is prepared by dissolving, into xylene of 50 parts, a epoxy resin (EHPE-3150) of 50 parts put on the market by Daicel Chemical Industries Ltd., an optical cation polymerization initiator (SP-172) 1 part put on the market by Asahi Denka Kogyo Co., Ltd. and a silane coupling material (A-187) of 2.5 parts put on the market by Nippon Unicar Co., Ltd.

[0060]

The coating is performed by the spin coating method, and the pre-baking is carried out on a hot plate at 90°C for 3 min.

[0061]

Subsequently, as shown in FIG. 9, the liquid flow path structure material 207 undergoes a pattern exposure for leaving the ink discharge port 209 in a not-yet-exposed state and undergoes the development. Any inconvenience may not be caused by applying any types of exposure apparatuses if capable of irradiating the general-purpose UV rays to this pattern exposure. If the waveband of the light to be irradiated is equal to or higher than 290nm and is a waveband to which the negative type coating resin described above has the sensitivity, however, there is no restraint in upper limit.

[0062]

The mask for preventing the portion becoming the ink discharge port from being irradiated with the light when in the exposure process. The exposure involves using a mask aligner MPA-600 Super made by Canon Inc. and is conducted at 500mJ/cm². As illustrated in FIG. 4, the exposure apparatus irradiates the UV rays of the waveband of 290nm to 400nm, and it follows that the negative type coating resin has the photosensitive characteristic in this waveband.

[0063]

Then, in the case of using the exposure apparatus described above, as shown in FIG. 9, it follows that the pattern of the positive resist layer formed in FIG. 8 is also irradiated with the UV rays of the waveband of 290nm to 400nm via the negative type coating resin. Therefore, the thermal bridge positive resist material used in the present invention is sensitive to only the Deep UV rays of 250nm or under, and hence the decomposition reaction of the material is not accelerated in this step.

[0064]

Thereafter, as shown in FIG. 10, after forming the discharge port 209 while being dipped in xylene for 60 sec, one-hour baking is executed at 100°C, thus enhancing the adhesion of the liquid flow path structure material.

[0065]

Thereafter, though not illustrated, cyclized isoprene (made by Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd., OBC) for protecting the material layer from the alkali solution is coated over the liquid flow path structure material. In the wake of this, the silicon substrate is dipped in the TMAH 22wt% solution at 83°C for 14.5 hours, thereby forming the through-hole (unillustrated) for supplying the ink.

[0066]

Moreover, the mask for forming the ink supply hole and the silicon nitride used as the membrane are previously subjected to the patterning on the silicon substrate. After the anisotropic etching, the silicon substrate is placed in the dry etching apparatus so that the undersurface thereof is directed upward, and the membrane film is removed by an etchant obtained by mixing 5% oxygen with CF_4 . Subsequently, the substrate is dipped in xylene, and the cyclized isoprene film is removed.

[0067]

Subsequently, as illustrated in FIG. 11, the entire surface of the liquid flow path structure material 207 is irradiated with the ionizing radiated rays 208 of the waveband of 210nm to 330nm by use of a low-pressure mercury lamp, thus decomposing the thermal bridge positive resist. The irradiation quantity is on the order of $81\text{J}/\text{cm}^2$.

[0068]

Thereafter, the substrate 201 is dipped in methyl lactate, and, as shown in the vertical sectional view in FIG. 12, the model resists are removed batchwise. A scheme at this time is that the elution time is reduced while being put into a megasonic tank of 200MHz. With this scheme, an ink flow path 211 including the discharge chamber is formed, and an ink discharge element is prepared, which has a structure of leading the ink from the ink supply hole 210 to each discharge chamber via each ink flow path 211 and discharging the ink from the discharge port 209 by the heater.

[0069]

The thus-prepared discharge element is packaged into an inkjet head unit taking a mode shown in FIG. 13, in which the preferable image can be recorded after making evaluations about the discharge and the record. The mode of the inkjet head unit is, as depicted in FIG. 13, that a TAB film 214 for transmitting and receiving the record signals to and from the body of the recording apparatus is provided on the external surface of the holding member which holds, e.g., an ink tank 213 in an attachable/detachable manner, and an ink discharge element 212 is connected to the electric wiring via an electric connection lead 215 on the TAB film 214.

[Effects of the Invention]

The present invention exhibits the effects of items listed below.

1) The main steps for manufacturing the liquid discharge head are based on the photolithographic technique using the photo resist and the photosensitive dry film, and hence the minute portion of the liquid flow path structure of the liquid discharge head can be formed extremely easily with the desired pattern, and besides it is feasible to simultaneously work a multiplicity of liquid discharge heads having the same configuration.

2) The liquid discharge head showing the high discharge speed and the extremely high precision of the point-of-impact can be manufactured, and therefore the record with the high image quality can be conducted.

3) The liquid discharge head of the high-density multi-array nozzle is obtained by the simple means.

4) The thermal bridge positive resist is applied, thereby enabling the step condition with the extremely high process margin to be set and the liquid discharge head to be manufactured with the high yield.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A process flowchart showing a liquid discharge head manufacturing method.

[FIG. 2] A schematic diagram showing an example of an exposure apparatus.

[FIG. 4] A diagram showing an absorption spectrum of methacryl-series copolymer.

[FIG. 4] A diagram showing the spectrum of an irradiation wavelength of the exposure apparatus.

[FIG. 5] A perspective view depicting a substrate used for manufacturing a liquid discharge head.

[FIG. 6] A perspective view showing how a positive type photosensitive material layer used for forming a liquid flow path is formed on the substrate.

[FIG. 7] A perspective view depicting a state of irradiating the positive type photosensitive material layer with ionizing radiated rays.

[FIG. 8] A perspective view showing a state where a liquid flow path pattern is formed on the substrate.

[FIG. 9] A perspective view depicting a state where a negative type coating resin layer defined as a liquid flow path structure material is stacked on the liquid flow path pattern, and the negative type coating resin layer is irradiated with the ionizing radiated rays.

[FIG. 10] A perspective view depicting a state where the negative type coating resin layer is sensitized to the light and thereafter developed, and a discharge port is thus formed.

[FIG. 11] A perspective view depicting a state where the positive type photosensitive material formed with the liquid

flow path pattern is decomposed by the ionizing radiated rays.
[FIG. 12] A schematic sectional view of the liquid discharge head including the discharge port, which is manufactured according to FIGS. 5 to 11.

[FIG. 13] A perspective view showing an inkjet head unit.

[FIG. 14] A diagram of a correlation between a wavelength and illuminance of a shorter wavelength ultraviolet rays (Deep UV) rays exposure apparatus.

[Description of the Reference Numerals and Symbols]

31 substrate
32 positive resist layer
33 negative type coating resin
201 substrate
202 liquid discharge energy generating element
203 bridge type positive resist layer
207 liquid flow path structure material (negative type coating resin)
208 ionizing radiated rays
209 liquid discharge port
210 ink supply port
211 ink flow path
212 ink discharge element
213 ink tank
214 TAB film
215 electric connection lead

FIG. 1:

A... reflection condenser,
B... high-pressure mercury lamp,
C... fly's eye lens
D... cold mirror,
E... screen of mercury lamp,
F... condenser lens
G... mask

FIG. 3:

A... absorption spectrum of P(MMA-MAA)

FIG. 4:

A... illuminance,
B... negative type coating resin 1,
C... negative type coating resin 2
D... wavelength,
E... exposure apparatuses A - D,

FIG. 5:

A... liquid discharge energy generating element,
B... substrate,

FIG. 6:

A... bridge type positive resist layer,

FIG. 7:

A... ionizing radiated rays,

FIG. 9:

A... ionizing radiated rays (UV rays)
B... liquid flow path structure material (negative type coating resin),

FIG. 10:

A... discharge port,
B... liquid flow path structure material (negative type coating resin),

FIG. 11:

A... ionizing radiated rays,
B... discharge port,
C... liquid flow path structure material (negative type coating resin),

FIG. 12:

A... discharge port,
B... ink flow path,
C... ink supply port,

FIG. 13:

A... ink discharge element,

B... ink discharge port,

C... TAB film,

E... ink tank

FIG. 14:

A... correlation between wavelength and illuminance exposure
apparatus (Deep UV exposure apparatus),

B... illuminance,

C... wavelength

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-42396

(P2004-42396A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl.⁷B 4 1 J 2/16
B 4 1 J 2/05

F I

B 4 1 J 3/04 1 O 3 H
B 4 1 J 3/04 1 O 3 B

テーマコード(参考)

2 C 0 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-201874 (P2002-201874)
(22) 出願日 平成14年7月10日(2002.7.10)(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人 100088328
弁理士 金田 暢之
(74) 代理人 100106297
弁理士 伊藤 克博
(74) 代理人 100106138
弁理士 石橋 政幸
(72) 発明者 久保田 雅彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
Fターム(参考) 2C057 AF34 AF93 AP02 AP37 AP47
AQ04 BA04 BA13

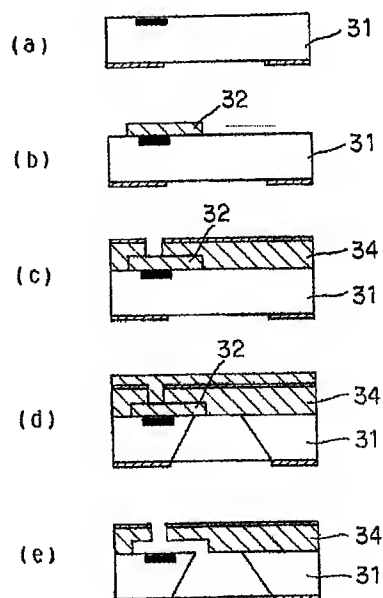
(54) 【発明の名称】 微細構造体の製造方法、液体吐出ヘッドの製造方法および液体吐出ヘッド

(57) 【要約】

【課題】 安価、精密であり、また信頼性も高い液体吐出ヘッド及び該ヘッドの製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に、メタクリル酸エステルとメタクリル酸(2~30重量%)と共重合体(分子量5000~50000)を熱架橋してポジ型感光性材料層を形成し、露光して液流路パターンを形成し、型パターンを被覆するネガ型被覆樹脂層を塗布し硬化させた後、さらに、ポジ型感光性材料層を電離放射線を照射して分解し、前記型パターンを溶解除去して液流路を形成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、熱架橋反応を用いて熱架橋したポジ型感光性材料層を形成し、該ポジ型感光性材料層に電離放射線を照射し、次いで現像して、型パターンを形成し、その型パターンを形成したポジ型感光材料層を被覆するようにポジ型感光性材料の感光波長領域と感光波長領域とが主感光波長領域が重なり合わないネガ型感光材料（被覆樹脂材料）層を塗布し硬化させた後、前記ポジ型感光材料層を溶解除去して液流路を形成する微細な空洞構造体の製造方法において、

ポジ型感光性材料層が、メタクリル酸エステルを主成分とし、熱架橋因子として、メタクリル酸を含むメタクリル系共重合体組成物とする電離放射線分解型ポジレジストで、そのメタクリル系共重合体には、メタクリル酸が2～30重量%の割合で含まれ、かつメタクリル系共重合体の分子量が5000～50000であり、
ネガ型被膜樹脂材料はエポキシ樹脂を主たる構成材料とする感光性材料であることを特徴とする微細な空洞構造体の製造方法。

10

【請求項 2】

ポジ型感光性材料の感光波長領域が200～280nmの領域であり、第2のネガ型感光性材料の感光波長領域が290～400nmの領域である請求項1に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 3】

液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上の液流路形成部分に除去可能な樹脂にて型パターンを形成し、該型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布し硬化させた後、前記型パターンを溶解除去して液流路を形成する、液体吐出ヘッドの製造方法において、

20

前記型パターンを、基板上に、メタクリル酸エステルを主成分とし、熱架橋因子として、メタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、かつ分子量が5000～50000である、メタクリル系共重合体組成物を熱架橋してポジ型感光性材料層を形成し、そのポジ型感光材料層に電離放射線を照射し、照射領域を分解した後現像することで液流路に当たる部分にポジ型感光材料層を残存させて形成し、

型パターンを形成したポジ型感光材料層の上に、ネガ型感光性材料（被覆樹脂材料）層を塗布し、前記液流路に連通する吐出口に相当する部分以外を露光した後、現像して吐出口を形成し、

30

前記被覆樹脂膜を通して、ポジ型感光材料層を電離放射線を照射して分解し、得られた基板を有機溶剤に浸漬して、分解したポジ型感光材料層を溶解除去することを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 4】

請求項3に記載の液体吐出ヘッドの製造方法で製造したことを特徴とする液体吐出ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、インクジェット記録方式に用いる記録液小滴を発生するための液体噴射記録ヘッド及び該ヘッドの製造方法に関する。特に本発明は、高画質を可能とする微小な液滴を安定して吐出し、更に高速記録を実現できるインク流路形状と該ヘッドを生産する製造方法に関する。

【0002】

更に本発明は、前記インクジェットヘッドの製造方法に基づき製造される、インク吐出特性が改善されたインクジェットヘッドに関する。

【0003】

【従来の技術】

インク等の記録液を吐出して記録を行うインクジェット記録方式（液体吐出記録方式）に

50

適用される液体吐出ヘッドは、一般に液流路、該液流路の一部に設けられる液体吐出エネルギー発生部、及び前記液流路の液体を液体吐出エネルギー発生部の熱エネルギーによって吐出するための微細な記録液吐出口（以下、「オリフィス」と呼ぶ）とを備えている。従来、このような液体吐出記録ヘッドを作製する方法としては、例えば、

- ・液体吐出用の熱エネルギーを発生するヒーター及びこれらヒーターを駆動するドライバ回路等の形成した素子基板にインク供給の為の貫通孔を形成した後、感光性ネガレジストにてインク流路の壁となるパターン形成を行い、これに、電鍍法やエキシマレーザー加工によりインク吐出口を形成したプレートを接着して製造する方法（例えばUSP 6179413等）

- ・上記製法と同様に形成した素子基板を用意し、接着層を塗布した樹脂フィルム（通常はポリイミドが好適に使用される）にエキシマレーザーにてインク流路及びインク吐出口を加工し、次いで、この加工した液流路構造体プレートと前記素子基板とを熱圧を付与して貼り合わせる方法（例えばUSP 6158843等）等を挙げることができる。

【0004】

上記の製法によるインクジェットヘッドでは、高画質記録のために微小液滴の吐出を可能にするため、吐出量に影響を及ぼすヒーターと吐出口間の距離を出来るだけ短くしなければならない。そのために、インク流路高さを低くしたり、インク流路の一部であって液体吐出エネルギー発生部と接する気泡発生室としての吐出チャンバーや、吐出口のサイズを小さくしたりする必要もある。

【0005】

すなわち、上記製法のヘッドで微小液滴を吐出可能にするには、基板上に積層する液流路構造体の薄膜化が必要とされる。しかし、薄膜の液流路構造体プレートを高精度で加工して基板に貼り合わせることは極めて困難である。

【0006】

これら製法の問題を解決したものとして、液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上に感光性材料にてインク流路の型をパターンニングし、次いで型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布形成し、該被覆樹脂層に前記インク流路の型に連通するインク吐出口を形成した後、型に使用した感光性材料を除去してなるインクジェットヘッドの製法（以下、「注型法」とも略記する。）が知られている（特公平6-45242号公報）。

【0007】

このヘッドの製造方法では感光性材料としては、除去の容易性の観点からポジレジストが用いられている。また、この製法によると、半導体のフォトリソグラフィの手法を適用しているので、インク流路、吐出口等の形成に関して極めて高精度で微細な加工が可能である。

【0008】

しかし、ポジレジストで流路形成した後、その上をネガ型被膜樹脂で被覆してから、吐出口を形成するために、ネガ型被膜樹脂の感光波長領域に対応する光を照射する場合、ポジレジストで形成したパターン上にも、該波長領域の光が照射されてしまう。このために、前記ポジレジスト材料で形成されたパターンにもネガ型被覆樹脂への照射光が当たることとなり、材料の分解反応などが促進されて、不具合を生じる可能性がある。

【0009】

なお、ポジレジストとして、ネガ型被覆樹脂と感光波長領域が重ならず、かつ、分子間架橋可能な構造を有する樹脂を用いることである程度上記問題が解決できる（特開8-23985号公報）。しかしながら、生産上の歩留まり、生産工程の安定化の面から、さらに効率よく製造するための改良が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、ノズル構成部材であり、オリフィスプレート部材を形成するネガ型被膜樹脂の吸収波長領域、及び、該樹脂を塗布・硬化後に、吐出口などを形成するため

に、照射する光の波長領域を詳細に把握し、前記波長領域とは重なり合わない領域の波長のみの電離放射線に感応するポジレジストを、流路形成部材として使用することで、生産安定性の高い液体吐出ヘッドを提供できることを見出した。

【0011】

本発明は上記の諸点に鑑み成されたものであって、安価、精密であり、また信頼性も高い液体吐出ヘッド及び該ヘッドの製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

また、液流路が精度良く正確に、且つ歩留り良く微細加工された構成を有する液体吐出ヘッドを製造することが可能な新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

10

【0013】

また、記録液との相互影響が少なく、機械的強度や耐薬品性に優れた液体吐出ヘッドを製造し得る新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明は、先ず、高精度にて液流路を形成する製造を実現し、次いで該製法により実現できる良好な液流路形状を見出したことを特徴としている。

【0015】

すなわち、第1の発明は、基板上に、熱架橋反応を用いて熱架橋したポジ型感光性材料層を形成し、該ポジ型感光性材料層に電離放射線を照射し、次いで現像して、型パターンを形成し、その型パターンを形成したポジ型感光材料層を被覆するようにポジ型感光性材料の感光波長領域と感光波長領域とが主感光波長領域が重なり合わないネガ型感光材料（被覆樹脂材料）層を塗布し硬化させた後、前記ポジ型感光材料層を溶解除去して液流路を形成する微細な空洞構造体の製造方法において、

20

ポジ型感光性材料層が、メタクリル酸エステルを主成分とし、熱架橋因子として、メタクリル酸を含むメタクリル系共重合体組成物とする電離放射線分解型ポジレジストで、そのメタクリル系共重合体には、メタクリル酸が2～30重量%の割合で含まれ、かつメタクリル系共重合体の分子量が5000～50000であり、

ネガ型被覆樹脂材料はエポキシ樹脂を主たる構成材料とする感光性材料であることを特徴とする微細な空洞構造体の製造方法を提案する。

30

【0016】

第2の発明は、液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板の液流路形成部分に除去可能な樹脂にて型パターンを形成し、該型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布し硬化させた後、前記型パターンを溶解除去して液流路を形成する、液体吐出ヘッドの製造方法において、

前記型パターンを、基板上に、メタクリル酸エステルを主成分とし、熱架橋因子として、メタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、かつ分子量が5000～50000である、メタクリル系共重合体組成物を熱架橋してポジ型感光性材料層を形成し、そのポジ型感光材料層に電離放射線を照射し、照射領域を分解した後現像することで液流路に当たる部分にポジ型感光材料層を残存させて形成し、

40

型パターンを形成したポジ型感光材料層の上に、ネガ型感光性材料（被覆樹脂材料）層を塗布し、前記液流路に連通する吐出口に相当する部分以外を露光した後、現像して吐出口を形成し、

前記被覆樹脂膜を通して、ポジ型感光材料層を電離放射線を照射して分解し、得られた基板を有機溶剤に浸漬して、分解したポジ型感光材料層を溶解除去することを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法を提供する。

【0017】

また、本発明は上記の液体吐出ヘッドの製造方法で製造した液体吐出ヘッドも包含する。

【0018】

また、上記のような本発明の製法による液体吐出ヘッドは、液流路にごみ捕捉用の柱状部

50

材が該液流路を構成する材料より形成されていることが好ましい。なお、ごみ捕捉用の柱状部材が前記基板面に到達していないものがより好ましい。

【0019】

次に、本発明について詳しく説明する。

【0020】

本発明による液体吐出ヘッドの製造においては、液体吐出ヘッドの特性に影響を及ぼす最も重要な因子の一つである、吐出エネルギー発生素子（例えば、ヒーター）とオリフィス（吐出口）間の距離および該素子とオリフィス中心との位置精度の設定が極めて容易に実現できる等の利点を有する。

【0021】

即ち、本発明によれば2回にわたる感光性材料層の塗布膜厚を制御することにより吐出エネルギー発生素子とオリフィス間に距離を設定することが可能であり、該感光性材料層の塗布膜厚は従来使用される薄膜コーティング技術により再現性良く厳密に制御できる。

【0022】

また、吐出エネルギー発生素子とオリフィスの位置合せはフォトリソグラフィ技術による光学的な位置合せが可能であり、従来液体吐出ヘッドの製造に使用されていた液流路構造体プレートを基板に接着する方法に比べて飛躍的に高い精度の位置合せができる。

【0023】

本発明に最も好適な熱架橋型レジストとは、架橋基としてメタクリル酸を共重合したポリメタクリル酸エステルを挙げることができる。

【0024】

ここで用いられるメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸フェニル等を挙げることができる。

【0025】

架橋成分の共重合比は、ポジレジストの膜厚により最適化することが好ましいが、熱架橋因子であるメタクリル酸の共重合量として、2～30重量%が望ましい。更に、好ましくは、2～10重量%である。

【0026】

メタクリル酸エステルとメタクリル酸のメタクリル系共重合体としては、分子量5000～50000のものが望ましい。分子量が大きくなると、溶剤コート用途での溶剤への溶解度が下がり、且つ、溶解できたとしても、溶液自体の粘度が高くなりすぎて、スピンコート法による塗布工程において、膜厚の均一性が低下してしまう。また、分子量が大きいと、210～330nm領域の電離放射線に対する分解効率が悪くなり、所望の膜厚で、所望のパターンを形成するための露光量が、非常に多く必要になり、且つ、現像液に対する対現像性も悪化して、形成するパターン精度を劣化させることになる。分子量が小さくなりすぎると、溶剤への溶解度が異常に高くなり、溶液の粘度が著しく低下して、所望の膜厚をスピンコート法で形成できなくなってしまう。そこで、メタクリル酸エステルとメタクリル酸のメタクリル系共重合体としては、分子量5000～30000のものがより望ましい。

【0027】

なお、メタクリル系共重合体は、メタクリル酸エステルおよびメタクリル酸を重合溶媒、例えば、トルエン、キシレンに溶解し、アゾ系重合触媒あるいは過酸化物重合触媒の存在下に、通常重合溶媒の沸点以下室温以上に加熱することによって製造される。なお、本発明で用いるメタクリル系共重合体は加熱により架橋する性質があるため、重合は60～80℃で行うことが好ましい。

【0028】

以下、本発明の製造方法によるインク流路形成のプロセスフローを説明する。

【0029】

図1に、ポジレジストとして熱架橋ポジレジストを適用した最も好適なプロセスフローを示す。

【0030】

図1(a)は、シリコン基板31上に、発熱素子や該発熱素子を個別に駆動するために、配されたトランジスタ及びデータ信号処理を処理するための回路が構成されており、それらは、電氣的に配線を介して、接続されている。

【0031】

図1(b)にて基板31上に熱架橋ポジレジスト層32を塗布し、バークする。塗布はスピンコートやバーコート等の汎用的な溶剤コート法を適用できる。またバーク温度は熱架橋反応が行われる120～220℃で、3分から2時間が好ましい。望ましくは、160～200℃で、30分から1時間が好ましい。

【0032】

次いで、図2に示すように、短波長紫外線（以下、Deep UV光と記す）照射装置を用いて、不図示のマスキングを介して、前記ポジレジストに200～300nm領域の光を照射する。その際、図3に示すように、本発明の熱架橋型ポジレジストの吸収波長領域は、200～250nmのみであるために、この領域の波長（エネルギー分布）によって、分解反応が促進される。

【0033】

次いで、前記ポジレジスト層の現像を行う。現像はこのポジレジストの現像液であるメチルイソブチルケトンを用いることが好ましいが、このポジレジストの露光部を溶解し、未露光部を溶解しない溶剤であれば何れも使用可能である。

【0034】

次いで、図1(c)に示すように、熱架橋型ポジレジスト層を覆うように液流路構造体材料34を塗布する。塗布は汎用的なスピンコート等の溶剤コート法を適用できる。この時、ポジレジストは、熱架橋膜になっているため、前記塗布溶媒に対して、溶解せず、相溶剤が形成されることはない。更に、前記液流路構造材料を硬化した後に、必要により薄膜の撥水層を形成する。この撥水層は、ドライフィルム法、スピンコート法、バーコート法などで形成することができる。そして、この撥水層も、ネガ型の感光特性を有することが望ましい。

【0035】

液流路構造体材料に光照射を行う工程を示すが、インク吐出口となる箇所に光を照射させないフォトマスクを適用している。

【0036】

ここで用いる液流路構造体材料として、常温にて固体状のエポキシ樹脂と光照射によりカチオンを発生するオニウム塩を主成分とする材料が好ましく、ネガ型の特性を有している。なお、詳しくは、特許第3143307号に記載されている。

【0037】

すなわち、エポキシ樹脂のカチオン重合硬化物は、通常の酸無水物もしくはアミンによる硬化物に比較して高い架橋密度（高Tg）を有するため、構造材として優れた特性を示す。また、常温にて固体状のエポキシ樹脂を用いることで、光照射によりカチオン重合開始剤より発生した重合開始種のエポキシ樹脂中への拡散が抑えられ、優れたパターンニング精度、形状を得ることができる。

【0038】

本発明に用いる固体状のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロヒドリンとの反応物のうち分子量がおよそ900以上のもの、含プロモスフェノールAとエピクロヒドリンとの反応物、フェノールノボラックあるいはo-クレゾールノボラックとエピクロヒドリンとの反応物、特開昭60-161973号公報、特開昭63-221121号公報、特開昭64-9216号公報、特開平2-140219号公報に記載のオキシシクロヘキサン骨格を有する多感応エポキシ樹脂等があげられるが、もちろん本発明はこれら化合物に限定されるわけではない。

【0039】

また、ここで用いるエポキシ樹脂において、好ましくはエポキシ当量が2000以下、さ

10

20

30

40

50

らに好ましくは1000以下であることが好ましい。これは、エポキシ当量が2000を越えると、硬化反応の際に架橋密度が低下し、硬化物のT_gもしくは熱変形温度が低下したり、密着性、耐インク性に問題が生じる場合があるからである。

【0040】

エポキシ樹脂を硬化させるための光カチオン重合開始剤としては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩[J. POLYMER SCI: Symposium No. 56 383-395 (1976) 参照]や旭電化工業株式会社より上市されているSP-150、SP-170等が挙げられる。

【0041】

上記組成物に対して必要に応じて添加剤など適宜添加することが可能である。例えば、エポキシ樹脂の弾性率を下げる目的で可撓性付与剤を添加したり、あるいは基板との更なる密着力を得るためにシランカップリング剤を添加することなどがあげられる。

10

【0042】

次に、感光性の液流路構造体材料34に対してインク吐出口のパターン現像を行う。このパターン露光は汎用的な露光装置の何れの物を適用しても構わないが、図4に示すように、前期液流路構造材料であるネガ型被膜樹脂の吸収波長領域と一致し、且つ、前記ポジレジスト材料の吸収波長領域と重なり合わない波長領域を照射する露光装置であることが望ましい。この現像は、キシレン等の芳香族溶剤にて行うことが好ましい。また、液流路構造体材料層上に撥水性被膜を形成したい場合は、特開2000-326515号公報に記載されるように、感光性撥水材層を形成し、一括にて露光、現像することにより実施することが可能である。この時、感光性撥水層の形成はラミネートにより実施することが可能である。

20

【0043】

次いで、図1(d)に示すように、吐出口などを形成した面を被覆する樹脂で、片面を保護した後に、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド(TMAH)などのアルカリ溶液にて、シリコン基板の裏面側から、異方性エッチング法により、インク供給口を形成する。

【0044】

次いで、図1(e)に示すように、上記保護のために被覆した樹脂を溶解・除去した後に、液流路構造体材料層越しに300nm以下の電離放射線を一括で照射し、ポジレジストを分解して低分子化する。

30

【0045】

最後に、分解したポジレジストを溶剤にて除去して、吐出チャンバーを含む液流路を形成する。

【0046】

以上記載した工程を適用することにより、本発明の液体吐出ヘッドを形成することが可能である。

【0047】

本発明に関わる製法は、半導体製造技術で用いられるスピンコート等の溶剤コート法により実施される為、インク流路はその高さが極めて高精度で安定的に形成できる。また、基板に対して平行な方向の2次元的な形状も半導体のフォトリソグラフィ技術を用いる為、サブミクロンの精度を実現することが可能である。

40

【0048】

【発明の実施の形態】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

【0049】

(第1の実施の形態)

図5から図12の夫々には、本発明の方法に係わる液体噴射記録ヘッドの構成とその製作手順の一例が示されている。尚、本例では、2つのオリフィス(吐出口)を有する液体噴射記録ヘッドが示されるが、もちろんこれ以上のオリフィスを有する高密度マルチアレイ

50

液体噴射記録ヘッドの場合でも同様であることは、言うまでもない。

【0050】

まず、本実施形態においては、例えば図5に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等からなる基板201が用いられる。なお、図5は感光性材料層形成前の基板の模式的斜視図である。

【0051】

このような基板201は、液流路の壁部材の一部として機能し、また後述の感光性材料層からなる液流路構造体の支持体として機能し得るものであれば、その形状、材質等、特に限定されることなく使用できる。上記の基板201上には、電気熱変換素子あるいは圧電素子等の液体吐出エネルギー発生素子202が所望の個数配置される（図5では2個にて例示）。 10

【0052】

このような、液体吐出エネルギー発生素子202によって記録液小滴を吐出させるための吐出エネルギーがインク液に与えられ、記録が行なわれる。因みに、例えば、液体吐出エネルギー発生素子202として電気熱変換素子が用いられるときには、この素子が近傍の記録液を加熱することにより、吐出エネルギーを発生する。また、例えば、圧電素子が用いられるときは、この素子の機械的振動によって、吐出エネルギーが発生される。

【0053】

なお、これらの素子202には、これら素子を動作させるための制御信号入力用電極（図示せず）が接続されている。また、一般にはこれら吐出エネルギー発生素子202の耐用性の向上を目的として、保護層等の各種機能層が設けられるが、もちろん本発明においてもこのような機能層を設けることは一向に差しつかえない。 20

【0054】

最も汎用的には、基板201としてはシリコンが適用される。即ち、吐出エネルギー発生素子を制御するドライバーやロジック回路等は、汎用的な半導体製法にて生産される為、該基板にシリコンを適用することが好適である。また、該シリコン基板にインク供給の為の貫通孔を形成する方法としては、YAGレーザーやサンドブラスト等の技術を適用することも可能ではある。しかし、下層材料として熱架橋型レジストを適用する場合は、該レジストのプリベーク温度は前述したように極めて高温であり、樹脂のガラス転移温度を大幅に越え、プリベーク中に樹脂被膜が貫通孔に垂れ下がる。従って、レジスト塗布時には基板に貫通孔が形成されていないことが好ましい。このような方法は、アルカリ溶液によるシリコンの異方性エッチ技術を適用できる。この場合、基板裏面に耐アルカリ性の窒化シリコン等にてマスクパターンを形成し、基板表面には同様の材質でエッチングストッパーとなるメンブレン膜を形成しておけば良い。 30

【0055】

次いで図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板201上に、架橋型ポジレジスト層203を形成する。この材料は、メチルメタクリ酸とメタクリル酸の90:10比の共重合体（P(MMA-MAA)と表す）で、重量平均分子量(Mw)33000、平均分子量(Mn)14000および分散度(Mw/Mn)2.36である。P(MMA-MAA)の吸収スペクトル（図3）に示すように、このポジレジスト材料は光の吸収が250nm以下にしか存在しないので、260nm以上の波長を照射しても、材料自体に、該エネルギー領域で、分子が励起されることがなく、その結果、分解反応などが促進されることがない。即ち、このポジレジスト材料は、250nm以下の電離放射線のみによって、分解反応が促進され、その後の現像工程において、パターン形成を行なうことができる。 40

【0056】

この樹脂粒子をシクロヘキサノンに約30WT%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その時の塗布溶液の粘度は、630cpsである。該レジスト液はスピコート法にて上述した基板201に塗布し、120℃、3分でプリベークした後、オーブンにて200℃、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の膜厚は1 50

4 μm であった。

【0057】

次いで、図7に示すように、熱架橋型ポジレジスト層203のパターニング（露光、現像）を行った。露光装置は図2に示す装置を用い、図14に示すような第1の波長帯である210～330nm帯領域で行った。この時の露光量は $60\text{J}/\text{cm}^2$ であり、現像はメチルイソブチルケトンにて行った。上述したように、260nm以上の光は、照射されているが、前記ポジレジスト層に対する分解反応への寄与はない。最適には、260nm以上の光を遮蔽するカットフィルタを用いても良い。

【0058】

露光は、電離放射線を熱架橋型ポジレジストに、残したいパターンを描いたフォトマスクを介して露光した。通常、照射したときにフォトマスクでの屈折による細りが見られることからその影響を加味したフォトマスクを用いることが必要である。なお、回折光の影響のない投影光学系を有する露光装置を用いた場合は、細りを加味したマスク設計を行う必要はない。

【0059】

次いで、図8に示すように、パターニングされた下熱架橋型ポジレジスト層203を覆うように液流路構造体材料207の層を形成した。この層の材料は、ダイセル化学工業株式会社より上市されるエポキシ樹脂（EHPE-3150）50部、旭電化工業株式会社より上市される光カチオン重合開始材（SP-172）1部および日本ユニカ社より上市されるシランカップリング材（A-187）2.5部をキシレン50部に溶解して作製した。

【0060】

塗布はスピンコートにて行い、プリベークはホットプレートにて90℃、3分間行った。

【0061】

次いで、図9に示すように、液流路構造体材料207に対してインク吐出口209を未露光で残すパターン露光および現像を行う。このパターン露光は汎用的なUV光を照射できる装置であれば、露光装置の何れのものでも適用しても構わない。しかし、照射される光の波長領域は、290nm以上であり、且つ、上述したネガ型被膜樹脂が感応する波長領域であれば、上限に制約は無い。

【0062】

露光時にはインク吐出口となる箇所に光を照射させないマスクを使用した。露光はキヤノン製マスクアライナーMPA-600 Superを使用し、露光は $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で行った。図4に示しているように、前記露光機は、290～400nm領域のUV光を照射しており、この領域において、前記ネガ型被膜樹脂は、感光特性を有することになる。

【0063】

そして、前記露光機を使用した場合、図9で示しているように、ネガ型被膜樹脂を介して、図8で形成されたポジレジスト層のパターンにも、290～400nm領域のUV光が照射されることになる。そのため、本発明で使用している熱架橋型ポジレジスト材料の場合、250nm以下のDeep UV光にしか感応しないので、この工程において、材料の分解反応が促進されることは無い。

【0064】

その後、図10に示すように、キシレンに60秒間浸漬して吐出口209を形成した後、100℃にて1時間のベークを行い、液流路構造体材料の密着性を高めた。

【0065】

その後、図示しないが、液流路構造体材料層上に、該材料層をアルカリ溶液から保護する為に環化イソブレン（東京応化工業社製、OBC）を塗布した。その後、シリコン基板をTMAH 22wt%溶液に83℃で14.5時間浸漬し、インク供給の為に貫通孔（不図示）を形成した。

【0066】

また、インク供給孔形成のためにマスク及びメンブレンとして使用した窒化シリコンはシ

10

20

30

40

50

リコン基板に予めパターニングしてある。この異方性エッチング後にシリコン基板を裏面が上になるようにドライエッチング装置に装着し、 CF_4 に5%の酸素を混合したエッチャントにてメンブレン膜を除去した。次いで、前記基板をキシレンに浸漬して環化イソブレン膜を除去した。

【0067】

次いで図11に示すように、低圧水銀灯を用いて210～330nm領域帯の電離放射線208を液流路構造体材料207に向けて全面照射し、熱架橋型ポジレジストを分解した。照射量は 81 J/cm^2 であった。

【0068】

その後、基板201を乳酸メチルに浸漬して、図12の縦断面図に示すように型レジストを一括除去した。この時、200MHzのメガソニック槽に入れ溶出時間の短縮を図った。これにより、吐出チャンバーを含むインク流路211が形成され、インク供給孔210から各インク流路211を介して各吐出チャンバーにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される。

【0069】

このように作製した吐出エレメントは図13に示す形態のインクジェットヘッドユニットに実装され、吐出、記録評価を行ったところ良好な画像記録が可能であった。前記インクジェットヘッドユニットの形態としては図13に示すように、例えばインクタンク213を着脱可能に保持した保持部材の外面に、記録装置本体と記録信号の授受を行うためのTABフィルム214が設けられ、TABフィルム214上にインク吐出エレメント212が電気接続用リード215により電気配線と接続されている。

【発明の効果】

本発明によれば、下記に列举する項目の効果を奏する。

- 1) 液体吐出ヘッド製作の為に主要工程が、フォトレジストや感光性ドライフィルム等を用いたフォトリソグラフィ技術による為、液体吐出ヘッドの液流路構造体の細密部を、所望のパターンで、しかも極めて容易に形成することができるばかりか、同構成の多数の液体吐出ヘッドを同時に加工することも容易にできる。
- 2) 吐出速度が速く、極めて着弾精度の高い液体吐出ヘッドが製造できる為、高画質の記録を行うことができる。
- 3) 高密度マルチアレイノズルの液体吐出ヘッドが簡単な手段で得られる。
- 4) 熱架橋型ポジレジストを適用することにより、極めてプロセスマージンの高い工程条件を設定でき、歩留まり良く液体吐出ヘッドを製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】液体吐出ヘッドの製造法を示すフローチャート図である。

【図2】露光器の例を示す模式図である。

【図3】メタクリル系共重合体の吸収スペクトルを示す図である。

【図4】露光器の照射波長のスペクトルを示す図である。

【図5】液体吐出ヘッドを作成するに用いた基板を示す斜視図である。

【図6】基板上に液流路を形成するに用いたポジ型感光材料層を形成した斜視図である。

【図7】ポジ型感光材料層に電離放射線を照射する状況を示す斜視図である。

【図8】基板上に液流路パターンが形成されている状況を示す斜視図である。

【図9】液流路構造材料であるネガ型感光材料層を液流路パターン上に積層し、該ネガ型感光材料に電離放射線を照射する状況を示す斜視図である。

【図10】ネガ型感光材料層を感光した後現像して、吐出口が形成されている状況を示す斜視図である。

【図11】液流路パターンを形成しているポジ型感光材料を電離放射線で分解する状況を示す斜視図である。

【図12】前記図5～図11に従って作成される液体吐出ヘッドの吐出口を含む模式的断面図である。

【図13】インクジェットヘッドユニットを示す斜視図である。

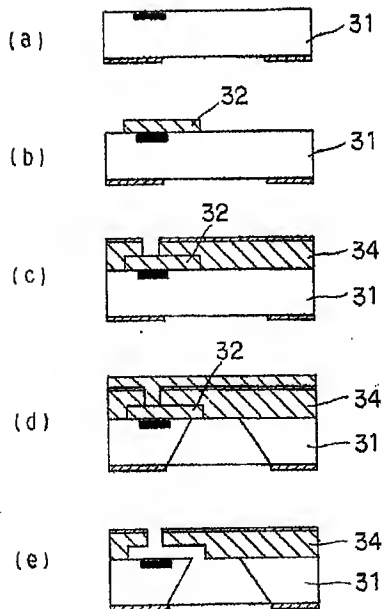
【図14】短波長紫外線（Deep UV）露光器の波長－照度相関図である。

【符号の説明】

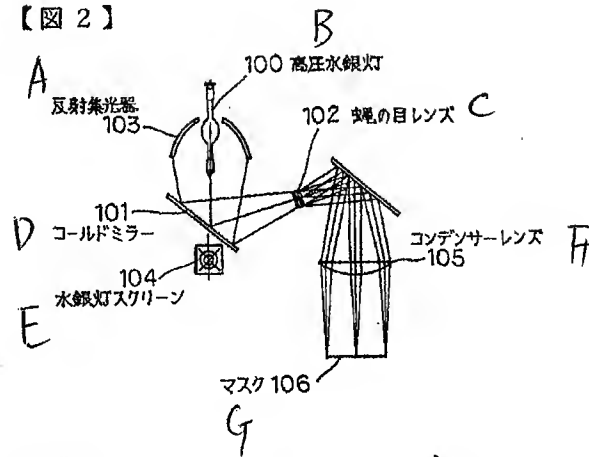
3 1	基板
3 2	ポジレジスト層
3 4	ネガ型被覆樹脂
2 0 1	基板
2 0 2	液体吐出エネルギー発生素子
2 0 3	架橋型ポジレジスト層
2 0 7	液流路構造材料（ネガ型被覆樹脂）
2 0 8	電離放射線
2 0 9	液吐出口
2 1 0	インク供給口
2 1 1	インク流路
2 1 2	インク吐出エレメント
2 1 3	インクタンク
2 1 4	T A B フィルム
2 1 5	電気接続用リード

10

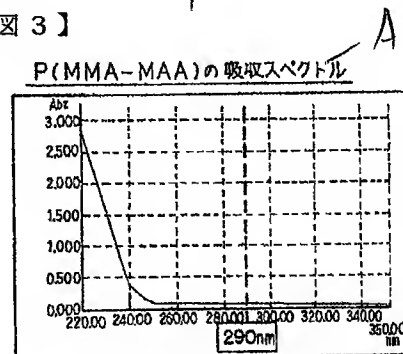
【図1】



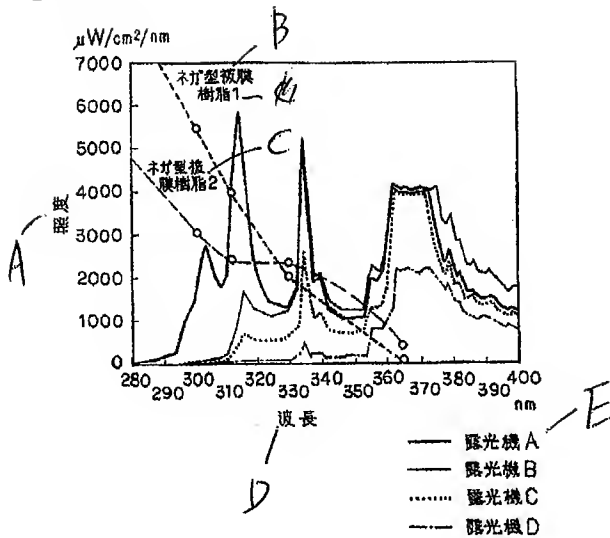
【図2】



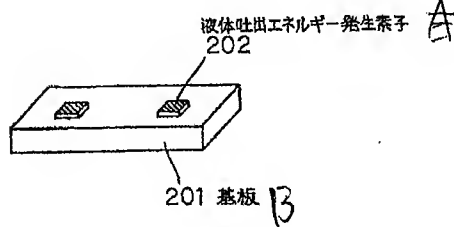
【図3】



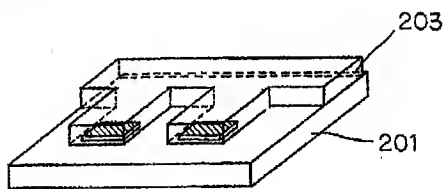
【図 4】



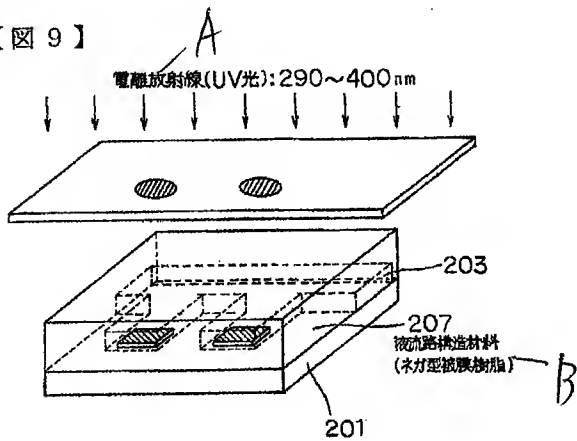
【図 5】



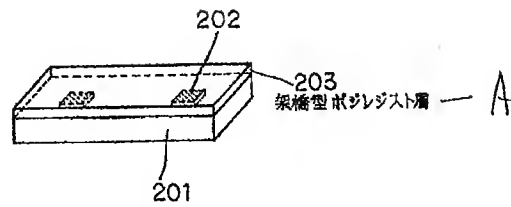
【図 8】



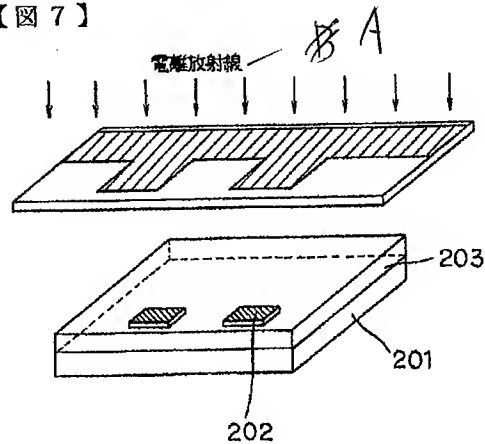
【図 9】



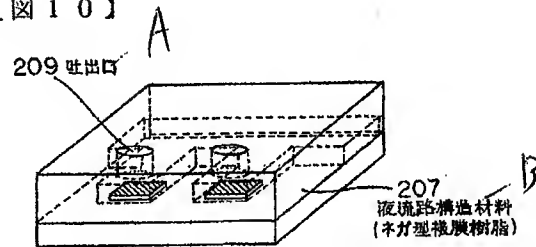
【図 6】



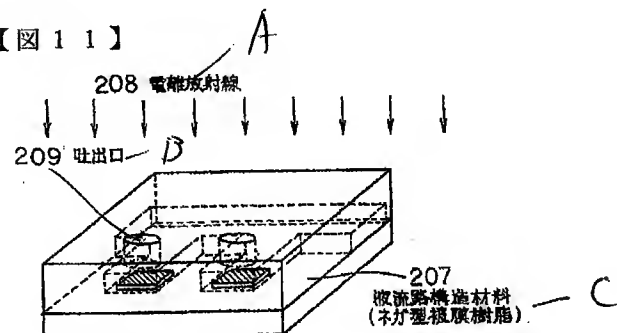
【図 7】



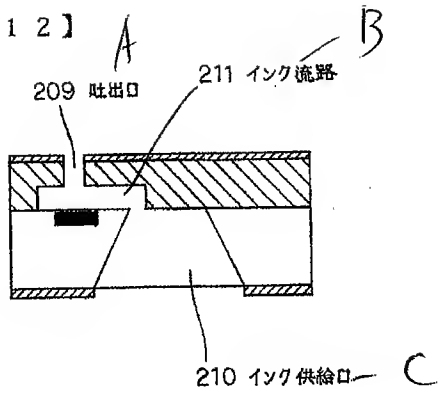
【図 10】



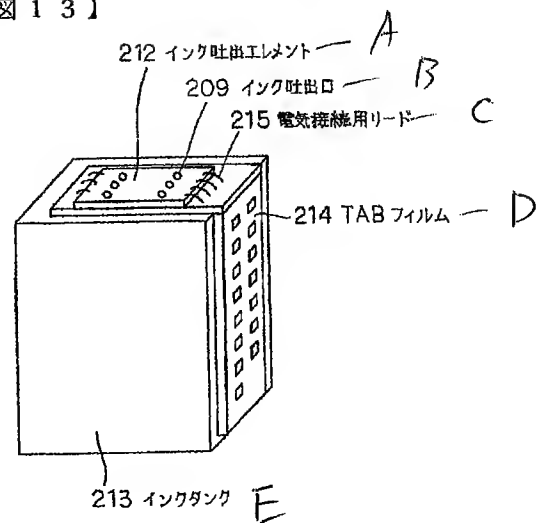
【図 11】



【図12】



【図13】



【図14】

露光機 (Deep UV露光機) の波長と照度との相関

